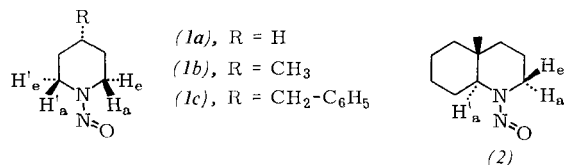


bei wesentlich höherem Feld auf als das Signal des Protons  $H'_a$ . Diese Anisotropie kommt in der ungewöhnlich großen Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der Signale des axialen ( $H_a$ ) und des äquatorialen ( $H_e$ ) Protons der *cis*-Methylengruppe ( $\Delta\delta = 2,4$  bis  $2,9$  ppm) noch besser zum Ausdruck. Die entsprechende Differenz für die *trans*-Methylengruppe ist viel kleiner ( $\Delta\delta' = 1$  bis  $1,4$  ppm).



Das unsymmetrische und konformativ starre *trans*-Decahydrochinolin gibt als einziges Nitrosierungsprodukt das *anti*-Nitrosamin (2). Dreiding-Modelle zeigen, daß das starr gehaltene äquatoriale Proton der  $\beta$ -Methylengruppe im Cyclohexanring dem Sauerstoff der Nitrosamino-Gruppe in der *syn*-Konfiguration genau gegenüberliegt, wodurch diese Konfiguration destabilisiert wird. Die chemischen Verschiebungen der Signale der  $\alpha$ -Methylenprotonen  $H_e$  und  $H_a$  und besonders die große Differenz von  $2,73$  ppm zwischen diesen Verschiebungen sprechen gleichfalls eindeutig für die *anti*-Konfiguration des Nitrosamins (2).

Das NMR-Spektrum des konformativ beweglichen *N*-Nitrosopiperidins (1a) ist wesentlich einfacher, da die axialen und äquatorialen Protonen infolge der raschen Verwandlung der Konformere ineinander ihre Identität verlieren und nur ein Durchschnittssignal geben. Da die beiden Konformere energetisch äquivalent sind, muß das Signal der *cis*- $\alpha$ -Methylenprotonen in der Mitte zwischen den Signalen von  $H_a$  und  $H_e$  liegen, das der *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen in der Mitte zwischen den Signalen von  $H'_a$  und  $H'_e$ . Daher ist das Signal bei  $\tau = 6,35$  den *cis*- $\alpha$ -Methylenprotonen, das bei  $\tau = 5,87$  den *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen zugeordnet worden. Auch in offenkettigen Nitrosaminen liegen die Signale der *cis*- $\alpha$ -Methylenprotonen bei höherem Feld als die der *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen [3].

Tabelle 1. NMR-Daten ( $\tau$ -Werte) der Nitrosamine (1a) bis (1c) und (2) bei 60 MHz. Zur Aufnahme wurden ein Spektrometer Varian A 56/60 und Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet.

Verb.	Lösungsm.	$H_a$	$H_e$	$\Delta\delta$ [ppm] [a]	$H'_a$	$H'_e$	$\Delta\delta'$ [ppm]
(1b) [c]	CCl <sub>4</sub>	7,50	5,15	2,35	6,35	5,38	0,97
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,83 (20) [b]	5,18 (2)	2,65	6,80 (27)	5,57 (12)	1,23
(1c) [c]	CCl <sub>4</sub>	7,62	5,17	2,45	6,47	5,38	1,09
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,05 (25)	5,18 (1)	2,87	7,02 (33)	5,62 (14)	1,40
(2)	CCl <sub>4</sub>	7,63 [d]	4,90 [e]	2,73	6,68	—	—
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,67 (3)	4,83 (—4)	2,84	7,11 (26)	—	—
(1a)	CCl <sub>4</sub>		6,35			5,87	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		6,57 (13)			6,23 (22)	

[a]  $\Delta\delta = \tau(H_a) - \tau(H_e)$ .

[b] Die in Klammern stehenden Zahlen (in Hz) geben an, um wieviel sich das Signal zu höherem Feld verschiebt, wenn man in Benzol statt Tetrachlorkohlenstoff mißt.

[c] Die axialen Protonen geben ein Triplett, das weiter zu Doublets aufgespalten ist.  $J_{gem} \approx 12$  bis  $13$  Hz,  $J_{ae} \approx 3$  bis  $4$  Hz. Die äquatorialen Protonen zeigen ein Doublett, das weiter zu Multipletts aufgespalten ist.  $J_{gem} = 13$  Hz,  $W_{1/2} = 6$  bis  $7$  Hz.

[d] Durch Entkopplungsversuche bestimmt.

[e] Jedes Doublett ist weiter zu Multipletts aufgespalten,  $J_{gem} = 14$  Hz,  $W_{1/2} = 7$  Hz.

Eingegangen am 15. August 1966, geändert am 25. Oktober 1966

[Z 357]

[\*] Dr. Y. L. Chow  
Department of Chemistry, Simon Fraser University  
Burnaby 2  
British Columbia  
Canada

[\*\*] Die Bezeichnungen *cis*- und *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen sowie *syn*- und *anti*-Konfigurationen werden hier ebenso gebraucht wie in [3].

[1] R. V. Lemieux et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 2237, 6098 (1958); F. A. L. Aust et al., Canad. J. Chem. 41, 2331 (1963).

[2]  $H_e$  ist etwas weniger abgeschirmt als  $H'_e$  (ca. 0,25 ppm), da  $H_e$  der hohen Elektronendichte des Sauerstoffs der Nitrosamino-Gruppe gegenübersteht. — S. Winstein et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 5247 (1965); A. D. Buckingham, Canad. J. Chem. 38, 300 (1960).

[3] G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373 (1964).

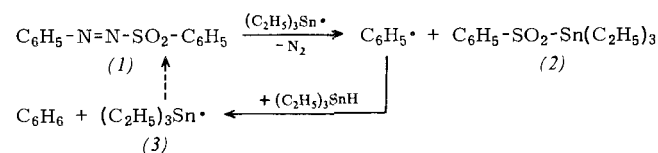
## Durch Organozinnhydride induzierter radikalischer Zerfall von Azoverbindungen

Von W. P. Neumann und Hch. Lind[\*]

Wir fanden einen radikalisch induzierten Zerfall bei Azoverbindungen der Art  $R-N=N-X-R'$  und  $R-X-N=N-X-R'$  ( $X$  = kovalent gebundene polare Gruppe).

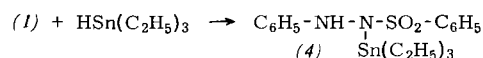
Die Homolyse von Phenylazo-phenylsulfon (1) [1] wird in verdünnter Lösung in Toluol bereits bei  $80^\circ\text{C}$  auf das Zehnfache beschleunigt, wenn ein Organozinnhydrid angewandt ist ( $t_{1/2} = 8$  min). Dabei entstehen Benzol,  $N_2$  und Sulfin-säurestannylester (2),  $F_p = 67^\circ\text{C}$ , in äquimolaren Mengen. Das Auftreten freier Phenylsulfonyl-Radikale kann ausgeschlossen werden; sie müßten Sulfinsäure und mit weiterem Hydrid  $H_2$  ergeben.

Stannyl-Radikale (3) sind das induzierende Agens; ihre kovalente Bindung an den Sulfonylrest erfolgt synchron mit dessen Ablösung von der Azogruppe ( $S_R2$ -Mechanismus):



In einer Nebenreaktion wird (1) an der Azogruppe radikalisch hydrostanniert. Dabei entstehen die bisher unbekannten

*N*-Sulfonyl-*N*-stannyl-*N'*-phenylhydrazine, z. B. (4),  $F_p = 116^\circ\text{C}$ , deren Ausbeute vom Mengenverhältnis der Partner und von der Temperatur abhängt.



Die Homolyse von Bisbenzoxidiimid (5) [2] läßt sich in Lösung weder durch höhere Konzentration des Diimids noch durch die Radikalfänger Galvinoxyl, Jod, Chloranil, Methanol oder *p*-tert.-Butylthiophenol induzieren. Sie verläuft in Benzol, Chloroform und Chlorbenzol nach der ersten Ordnung und ergibt  $1,0$  mol  $N_2$ ,  $0,50$  mol Benzylalkohol und, anders als früher vermutet [2], nur  $0,25$  mol Benzaldehyd, sowie ein Harz der mittleren Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO})_4$  und etwas Benzoesäurebenzylester. Benzaldehyd fängt also sehr wirksam Benzoxyl-Radikale ein.

